

NON-STICKING FLUORORUBBER COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP1301725
Publication date: 1989-12-05
Inventor(s): KOYAKATA HIROSUKE
Applicant(s): FUJIKURA RUBBER LTD
Requested Patent: ☐ JP1301725
Application Number: JP19880131521 19880531
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J7/12
EC Classification:
Equivalents: JP2536777B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of maintaining non-sticking effect for a long period, by vulcanizing a fluororubber to form double bonds in the fluororubber and permeating a reactive silicone rubber into the surface thereof.

CONSTITUTION: A fluororubber is vulcanized to form double bonds in the fluororubber and a reactive silicone rubber is permeated into the surface of the above mentioned fluororubber (preferably 80-150% degree of swelling) to be reacted with the rubber, thus obtaining the objective composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JP1-301725

• Claims

(1) A non-sticking fluororubber composition comprising a fluororubber-silicone reaction layer formed on a surface of a vulcanized fluororubber.

(2) A process for producing a non-sticking fluororubber comprising steps of;

vulcanizing a fluororubber to form a double bond on a surface of the fluororubber,

permeating a reactive silicone rubber into said surface of said fluororubber, and

subjecting said permeated reactive silicone to react with the fluororubber.

(Omitted)

• Page 190, upper left col., lines 6-10

When a fluororubber is permeated into a reactive silicone solution, the fluororubber and the reactive silicone may be subjected to react during the permeation treatment by adding a catalyst such as chloroplatinic acid to the reactive silicone solution.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-301725

| | | | |
|------------------------|------|-----------|------------------------|
| ⑬ Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 平成1年(1989)12月5日 |
| C 08 J 7/12 | CEQ | 8720-4F | |
| // B 32 B 25/08 | | 8517-4F | |
| 27/30 | | D-8115-4F | |
| C 08 J 7/04 | CEW | 7446-4F | 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁) |

⑮ 発明の名称 非粘着性フッ素ゴム組成物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-131521

⑰ 出 願 昭63(1988)5月31日

⑱ 発 明 者 古 館 啓 右 埼玉県大宮市三橋1-840 藤倉ゴム工業株式会社大宮工場内

⑲ 出 願 人 藤倉ゴム工業株式会社 東京都品川区西五反田2丁目11番20号

⑳ 代 理 人 弁理士 雨宮 正季

明細書

発明の名称

非粘着性フッ素ゴム組成物およびその製造方法

特許請求の範囲

(1) 加硫したフッ素ゴム表面にフッ素ゴム-シリコーン反応層を形成したことを特徴とする非粘着性フッ素ゴム組成物。

(2) フッ素ゴムを加硫してフッ素ゴム表面に二重結合を形成させる工程、前記フッ素ゴム表面に反応性シリコーンゴムを浸透させる工程、前記浸透せしめた反応性シリコーンをフッ素ゴムと反応させる工程を含むことを特徴とする非粘着性フッ素ゴムの製造方法。

(3) 前記反応性シリコーン溶液へのフッ素ゴムを浸漬させることによって行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項による非粘着性フッ素ゴムの製造方法。

(4) 前記フッ素ゴムの膨潤度は80~150%

であることを特徴とする特許請求の範囲第2項から第3項記載の非粘着性フッ素ゴムの製造方法。

発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は非粘着性フッ素ゴムおよびその製造方法、さらに詳細には非粘着性を改良したゴムおよびその製造方法に関する。

(発明の従来技術)

フッ素ゴムは、耐油性に優れていることから、自動車のエンジンなどの内燃機関の燃料系の弁体、パッキン、ガスケットなどとして多く使用されている。

上述のようなゴム部品は、例えば弁を例に採ると、このような弁1は、例えば電磁石2あるいはスプリングなどの作用により軸方向に可動可能になっていると共に、流体の通路3に開設される弁座4に当接-解除を行なうことによって流体通路2内を流通する流体の量を制御したり、又はオン

ーオフを行なう作用を営むものである。

このような弁1は、例えば金属製の弁軸11とその先端部に設けられた弁体12より成り、この弁体12としては耐油性および耐腐蝕性を要求されることからフッ素ゴムが使用されている。

このような構造の弁1を使用して流体の制御を行なう場合、前記弁座4と弁体12は当接—解除を繰り返すことになる。このように弁体12を長年使用すると、前記弁座4と弁体12の接触部Aが粘着し、弁1が離れにくくなったり、ひどくなると、粘着して離れなくなったりする事態を生じていた。

このような欠点を除去するため、前記弁軸11にフッ素ゴム性の弁体12を取付けた後、前記弁体12の表面をアミン又はアミン酸塩で表面処理する方法が開発されている（特許出願公開昭和61年第81437号公報）。

このような方法によれば、フッ素ゴムの非粘着化は従来の表面処理を行わない場合の3倍程度

改良され、良好な非粘着化を示す。しかしながら、このようなアミン処理を行なった場合も、非粘着性は十分とはいえず、さらに良好な非粘着性フッ素ゴムが希求されている。

（発明の概要）

本発明は上述の点に鑑みなされたものであり、従来に比較して良好な非粘着性を有するフッ素ゴムおよびその製造方法を提供すること、さらに詳細にはフッ素ゴム表面にフッ素ゴム—シリコーン反応層を形成し、優れた非粘着性を示すフッ素ゴムおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

上記目的を達成するため、本発明による非粘着性フッ素ゴムは、加硫したフッ素ゴム表面にフッ素ゴム—シリコーン反応層を形成したことを特徴とするものである。

また、本発明は、このような非粘着性フッ素ゴムの製造方法に関するものであり、フッ素ゴムを加硫してフッ素ゴム表面に二重結合を形成させる

工程、前記フッ素ゴム表面に反応性シリコーンゴムを浸透させる工程、前記浸透せしめた反応性シリコーンをフッ素ゴムと反応させる工程を含むことを特徴としている。

本発明者らは、フッ素ゴムの非粘着化について鋭意研究した結果、フッ素ゴム表面に反応性シリコーンとの反応層を形成することによって、耐久性の良好な非粘着層が形成されることを見だし本発明に至ったものである。

（発明の具体的説明）

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明によれば、フッ素ゴム表面にフッ素ゴム—シリコーン反応層を形成するものである。このような状態を第2図に示す。

この図より明らかなようにフッ素ゴム5の表面に反応性シリコーンを浸透させ、反応させたフッ素ゴム—シリコーン反応層6を有しており、このフッ素ゴム—シリコーン反応層6が非粘着作用を及ぼす。このフッ素ゴム—シリコーン反応層6の

上部にシリコーン被膜7を形成させてもよい。このようなシリコーン被膜7はフッ素ゴム表面に反応性シリコーンを浸透させ、反応させるとき、一部の反応性シリコーンが自己重合して形成されるものであり、このシリコーン被膜7もフッ素ゴムの非粘着化に有効である。このシリコーン被膜7はフッ素ゴム—シリコーン反応層とも反応して接合するため剥離強度が大きいという利点がある。

上述のような非粘着フッ素ゴムに使用されるフッ素ゴムは加硫して二重結合を生じるものであれば基本的にいかなるものでもよい。二重結合は反応性シリコーンとの反応性を確保するためである。例えば二元系、三元系などの種々のフッ素ゴムを熱処理し、二重結合を多くしたものを使用することができる。

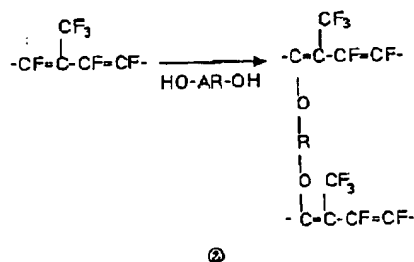
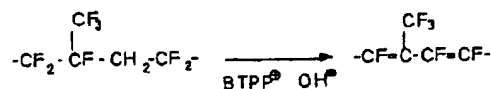
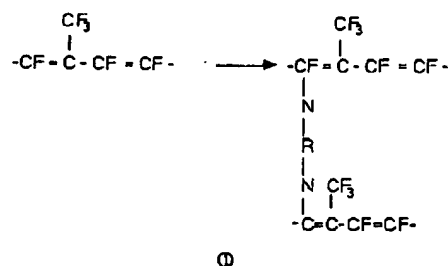
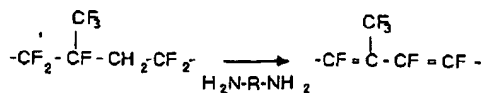
具体例を上げれば、ビニリデンフルオリド—ヘキサフルオロプロピレン共重合体、などの二元系フッ素ゴム、ビニリデンフルオリド—ヘキサフルオロプロピレン—テトラフルオロエチレン共重合体、などの一種以上を使用することができ

る。

このようなフッ素ゴムは、そのほかに加硫剤、加硫促進剤、充填剤、加工助剤などを適量添加することができるのは明らかである。

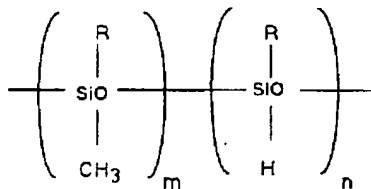
本発明による非粘着性フッ素ゴムの製造方法においては、まず前述のようなフッ素ゴムを熟処理し、二重結合を多くする工程を含んでいる。

前述のようなフッ素ゴムはアミン架橋剤、ポリオール架橋剤によって加硫すると、下記の反応式①および②により二重結合を生じる。



このように二重結合を生じさせたフッ素ゴム表面に対し反応性シリコーンを浸透させる。

反応性シリコーンは、下記に一例を示すように水素を有するシリコーン樹脂であり、この水素部分とフッ素ゴム中の二重結合で付加反応を生じるものと考えられる。



上述のような一般式において、Rはメチル、エチルなどのアルキル基など、n、mは正の整数を示す。

この反応シリコーンは、前述のようにシリコーン-水素結合を有していれば、基本的にいかなるものでもよい。

このような反応性シリコーンをフッ素ゴム表面に浸透させるものであるが、この時のフッ素ゴムの膨潤度は80～150%であるのが好ましい。80%未満であると、反応性シリコーンの浸透が少なく、所望の非粘着性を有するフッ素ゴムが得られない恐れがあり、一方150%を越えると、反応性シリコーンの溶媒が浸透し過ぎて製品の破壊、変形につながる恐れを生じる。

この膨潤度は、反応性シリコーンを溶解する溶媒によっても左右されることは明らかである。このような反応性シリコーンの溶媒としては、例えば浸透性の良好なケトン系溶媒、例えばアセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トルエンなどの一種以上を有効に使用することができる。

この反応性シリコーンを浸透させる方法は本発明において基本的に限定されるものではなく、例

えば塗布、浸漬などの方法で行なうことができる。しかしながら、一般にフッ素ゴム表面に反応性シリコーンを浸透させる場合には浸漬による方法が好ましい。反応性シリコーンが良好にフッ素ゴム表面に浸透するからである。

このようにフッ素ゴムを反応性シリコーン溶液中に浸漬する場合、前記反応性シリコーン溶液中に塩化白金酸などの触媒を添加しておき、浸漬処理と同時にフッ素ゴムおよび反応性シリコーンを反応させることができる。この場合、反応性シリコーン溶液の温度は、好ましくは60℃以下であるのがよい。60℃を越えると反応が早すぎて制御が困難になる恐れがあるからである。

また、浸漬時間は、好ましくは5～25分であるのがよい。5分未満であると、十分に反応しない恐れがあり、一方25分を越えると、溶媒の浸透が大きすぎて製品が破壊される恐れを生じる。

また反応性シリコーン溶液の濃度は、好ましくは30～60重量%であるのがよい。20重量%未満であると、フッ素ゴム表面に十分なフッ素ゴ

ムーシリコーン反応層が形成されない恐れがあり、一方60重量%を越えると、未加硫シリコーン表面に残留してべた付きを生じたり、浸漬が十分に行なわれない恐れを生じたりするからである。

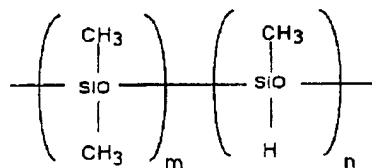
以下実施例について説明する。

実施例

| | |
|---------------------|--------|
| 架橋添加フッ素ゴム | 100重量部 |
| MgO | 3重量部 |
| Ca(OH) ₂ | 6重量部 |
| MTカーボン | 20重量部 |
| 加工助剤 | 2重量部 |

上述のフッ素ゴム組成物を150℃で10分間加硫した後、

11



で示される反応性シリコーンの種々の濃度のアセトン溶液中に種々の条件で浸漬処理を行なった。なお溶媒中には200ppmの塩化白金酸を添加しておいた。

第1表

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 濃度(Wt%) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 浸漬温度 | 20 | 20 | 40 | 40 | 50 | 50 | 20 | 40 | 40 | 50 | 50 |
| 浸漬時間 | 10 | 30 | 1 | 10 | 10 | 10 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 |

前述のように処理を行なった非粘着性フッ素ゴ

12

ムのテストピースをNi材に荷重50gで押しつけ、80℃、90%の条件で20時間保持した後、26℃、25%の条件で放置し、剥離するため必要荷重を測定することにより粘着性を測定した。

第2表

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----|-------|-----|-------|----|------|----|----|------|------|------|------|
| 剥離値 | 140.5 | 139 | 110.5 | 99 | 84.5 | 84 | 77 | 94.5 | 30.5 | 45.5 | 24.5 |

結果を第2表に示す。

実施例2

実施例1と同じフッ素ゴムを使用し、浸漬時間、反応性シリコーンの濃度、浸漬浴の温度を変化させて粘着力を測定した。反応性シリコーンの濃度20重量%、50重量%における浸漬時間と粘着力の関係を第3図(a),(b)として示す。

この結果より明かなように、反応性シリコーン溶液の濃度20重量%の時、溶液温度が50℃

13

14

の変化はない（即ち、1分の浸漬時間で良好な非粘着性がえられる）のに対し、40℃では浸漬時間が長くなるほど非粘着性は上昇している。

一方、反応性シリコンの濃度が50重量%の時には、溶液温度が40℃および50℃の両方の場合非粘着性は減少傾向を示している。

第4図(a),(b)は浸漬時間10分の時の溶液温度と、浸漬時間の影響を示すものである。この結果より明らかなように、反応性シリコン濃度が上昇するに連れて非粘着性は低下する傾向にあり、一方浸漬時間が高いほど非粘着効果があることがわかった。

以上の結果より、最も好ましくは、反応性シリコン濃度は50%以上、溶液温度は40～60℃、浸漬時間10分以上の条件で、極めて良好な非粘着性フッ素ゴムが得られることがわかった。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明による非粘着性フッ素ゴムによれば、良好な非粘着性を有するフッ

素ゴムを提供することができる。

さらに本発明による非粘着性フッ素ゴムの製造方法によれば、フッ素ゴム-シリコンの反応層を形成することができると共に、単に被膜を形成した場合と異なり、非粘着効果が長時間保持できる非粘着性フッ素ゴムを提供できるという利点を生じる。

図面の簡単な説明

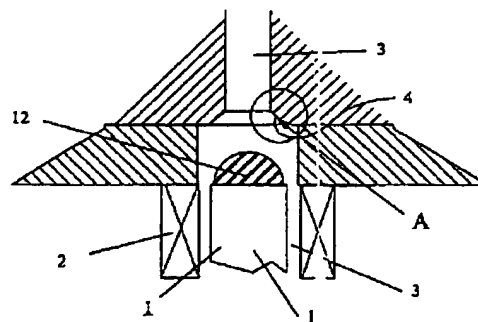
第1図は弁機構を模式的に示した図、第2図は本発明による非粘着性フッ素ゴムの構成を示す図、第3図は浸漬時間と粘着力の関係を示すグラフ、第4図はシリコン濃度および浸漬温度に対する非粘着性の関係を示すグラフである。

1・・・弁、12・・・弁体、5・・・フッ素ゴム、6・・・フッ素ゴム-シリコン反応層、7・・・シリコン被膜。

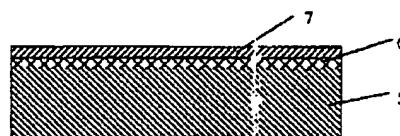
15

16

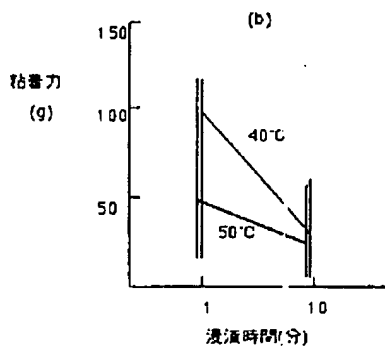
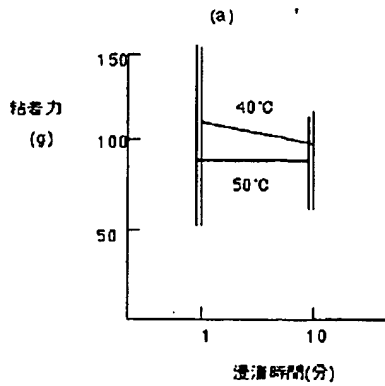
第1図



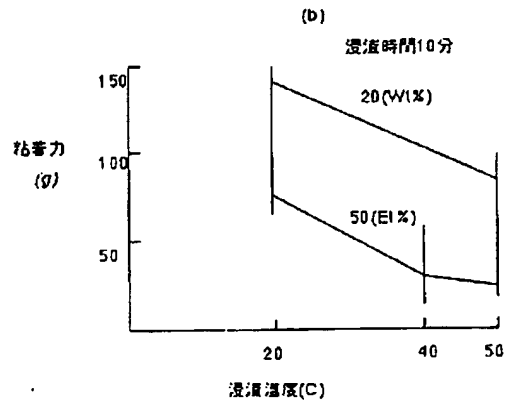
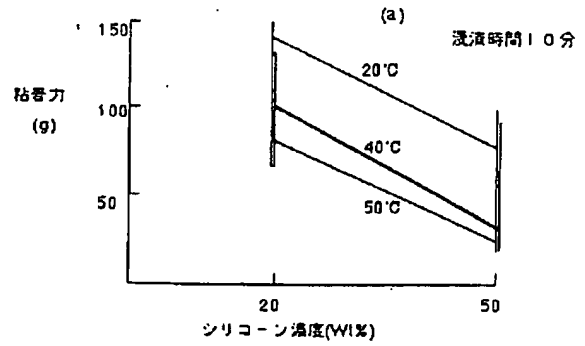
第2図



第3図



第4図



正

昭和63年7月4日

昭和63年7月4日

特許庁長官 古田 文 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第131521号

2. 発明の名称

非粘着性フッ素ゴム組成物およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都品川区西五反田2丁目11番20号

氏 名 (517) 藤倉ゴム工業株式会社
(名称) 代表者 高 津 一 夫

4. 代 理 人 〒102 電 03-264-3566

住 所 東京都千代田区六番町13番地5
メゾンド六番町2階

氏 名 (R271) 弁理士 雨宮 正 幸

5. 補正命令の日付

6. 補正の対象 明細書中「特許請求の範囲」「発明の詳細な説明」の欄、および「図面」。

7. 補正の内容 別紙のとおり。

7. 内容

- (1)特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2)明細書第4頁下から第1行目「フッ素ゴム表面に」を「フッ素ゴムに」と訂正する。
- (3)同書第1.0頁第16行「テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、」を「メチルエチルケトンおよびテトラヒドロフラン、」と訂正する。
- (4)同書第1.2頁下から第2行目「150℃」を「170℃」と訂正する。
- (5)同書第1.4頁第3行「26℃、25%の条件で放置し、」を「26℃、湿度25RH%で放置し、」と訂正する。
- (6)同書第1.4頁下から第1行目～第1.5頁第1行「溶液温度が60℃の変化はない」を「溶液温度が50℃においては浸漬時間(1～10分)による粘着力の変化はない」と訂正する。
- (7)図面中、「第4図(a)」「第4図(b)」を別紙のとおり補正する。

特許庁
U3.7.4
正

方 式 査 査

特許請求の範囲

(1) 加硫したフッ素ゴム表面にフッ素ゴム-シリコン反応層を形成したことを特徴とする非粘着性フッ素ゴム組成物。

(2) フッ素ゴムを加硫してフッ素ゴムに二重結合を形成させる工程、前記フッ素ゴム表面に反応性シリコンゴム浸透させる工程、前記浸透せしめた反応性シリコンをフッ素ゴムと反応させる工程を含むことを特徴とする非粘着性フッ素ゴムの製造方法。

(3) 前記反応性シリコン溶液へのフッ素ゴムを浸漬させることによって行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項による非粘着性フッ素ゴムの製造方法。

(4) 前記フッ素ゴムの膨潤度は80~150%であることを特徴とする特許請求の範囲第2項から第3項記載の非粘着性フッ素ゴムの製造方法。

第4図

